DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013686995
WPI Acc No: 2001-171219/200118
XRAM Acc No: C01-051358
XRPX Acc No: N01-123695

Recording medium for ink-jets, has ink-receiving layer formed by applying alumina-hydrate-containing coating to base material, drying, and swelling and pressing the dried layer to heated mirror-finish drum

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: ASAOKA M; HOSOI N; MISUDA K; ONUMA K; SHINYO K; TAKEMURA A
Number of Countries: 026 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1080938	A2	20010307	EP 2000118848	A	20000831	200118 B
JP 2001138628	A	20010522	JP 2000174173	A	20000609	200134

Priority Applications (No Type Date): JP 2000174173 A 20000609; JP 99247473 A 19990901
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 1080938	A2	E	10	B41M-005/00	
	Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI				
JP 2001138628	A		9	B41M-005/00	

Abstract (Basic): EP 1080938 A2

NOVELTY - A recording medium comprises an ink-receiving layer containing an alumina hydrate. The ink-receiving layer is formed by applying a coating liquid containing the hydrate to a base material, drying to form a layer, swelling the layer, and pressing the swollen layer to a heated mirror-finish drum for drying. The glossiness of the medium on the ink-receiving side at 20degrees is 20% or more.

USE - For ink-jet recording systems (claimed).

ADVANTAGE - The invention provides (easily and at high speeds) a print image with high resolution and good quality, and with texture and image quality comparable or superior to silver halide photographs.

pp; 10 DwgNo 0/2

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: The base material comprises a surface layer containing barium sulfate on a fibrous substrate. The ink-receiving layer is disposed on the surface layer. Preferred Properties: The alumina hydrate has a Brunauer Emmett Teller specific surface area of 100-160 m2/g and an aspect ratio of 1-4. Preferred Component: The recording medium further comprises an alumina-containing layer on its back surface opposite the ink-receiving layer.

POLYMERS - Preferred Properties: The fibrous substrate has a basis weight of 150-180 g/m2 and a Stokigt sizing degree of 200 seconds or more.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－138628
（P2001－138628A）
(43)公開日　平成13年５月22日(2001.5.22)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ		テーマコード'(参考)
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	２Ｃ０５６
Ｂ４１Ｊ　2/01		Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ	２Ｈ０８６
			１０１Ｚ	

審査請求　未請求　請求項の数12　ＯＬ　（全９頁）

(21)出願番号　特願2000－174173(P2000－174173)
(22)出願日　平成12年６月９日(2000.6.9)
(31)優先権主張番号　特願平11－247473
(32)優先日　平成11年９月１日(1999.9.1)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目30番２号
(72)発明者　籏田　勝俊
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　大沼　健次
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(74)代理人　100088328
弁理士　金田　暢之　（外２名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　記録媒体とその製造方法およびそれを用いた画像形成方法

(57)【要約】
【課題】　インクジェット記録方式などの記録液を記録媒体に付着させて記録を行う記録方式を用いた画像形成方式に好適に利用でき、かつ、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリント（印画物）が得られる記録媒体及びそれを用いた画像形成方法を提供すること。
【解決手段】　基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体のインク受容層側の表面の光沢度を２０°測定で２０％以上とする。

【特許請求の範囲】
【請求項１】　基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体において、該記録媒体の該インク受容層を乾燥し形成した後、再度膨潤させ、そのインク受容層の表面を加熱された鏡面ドラムに圧着し乾燥処理してなるインクジェット記録媒体であり、かつインク受容層表面の光沢度が２０°測定で２０％以上を有することを特徴とする記録媒体。
【請求項２】　前記基材が繊維状基体に硫酸バリウムを含む表面層を有し、該表面層上に前記インク受容層が設けられている請求項１に記載の記録媒体。
【請求項３】　前記アルミナ水和物のＢＥＴ比表面積が、１００～１６０㎡／ｇの範囲である請求項１または２に記載の記録媒体。
【請求項４】　前記繊維状基体の坪量が１５０～１８０ｇ／㎡である請求項１～３に記載の記録媒体。
【請求項５】　前記繊維状基体のステキヒトサイズ度が２００秒以上である請求項１～４に記載の記録媒体。
【請求項６】　前記アルミナ水和物のアスペクト比が１～４である請求項１～５に記載の記録媒体。
【請求項７】　基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体において、該記録媒体の該インク受容層を乾燥し形成した後、再度膨潤させ、そのインク受容層の表面を加熱された鏡面ドラムに圧着し乾燥処理してなるインクジェット記録媒体であり、かつ該記録媒体の該インク受容層側の表面の光沢度が２０°測定で２０％以上であり、更に前記基材の前記インク受容層が設けられた面と反対側の裏面に、アルミナを含む層を有する事を特徴とする記録媒体。
【請求項８】　前記基材が硫酸バリウムを含む表面層を有し、該表面層上に前記インク受容層が設けられている請求項７に記載の記録媒体。
【請求項９】　前記アルミナ水和物のアスペクト比が１～４である請求項７または８に記載の記録媒体。
【請求項１０】　請求項１～９の何れかに記載の記録媒体のインク受容層を有する表面に、記録情報に応じて記録用の液体を付与して画像を形成する事を特徴とする画像形成方法。
【請求項１１】　前記記録用の液体の付与がインクジェット記録方式により行われる請求項１０に記載の画像形成方法。
【請求項１２】　基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体の製造方法において、該記録媒体の該インク受容層を乾燥し形成した後、再度再膨潤させ、それを加熱した鏡面ドラムに圧着し乾燥処理をおこなうことにより、表面の光沢度が２０°測定で２０％以上を有することを特徴とする記録媒体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、銀塩系写真としての質感や画質などを有するプリント（印画物）を、インクジェット記録法等のインク等の記録用の液滴を記録媒体に付与する方法によって形成するのに好適な記録媒体及びそれを用いた画像形成方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】インクジェット記録方法は、インク等の記録用の液体（記録液）の微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであり、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きく、現像が不要であるなどの特徴があり、プリンター単体への展開をはじめとして、複写機、ワープロ、ファクシミリ、プロッター等の情報機器における出力部への展開がさらに行われ、急速に普及している。また、近年、高性能のデジタルカメラ、デジタルビデオ、スキャナー等が安価に提供されつつあり、パーソナルコンピューターの普及と相まって、これらから得た画像情報の出力にインクジェット記録方式を採用したプリンターが極めて好適に用いられるようになってきている。このような背景において、銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色のない画像を、手軽にインクジェット記録方式で出力する事が求められるようになってきた。
【０００３】このような要求を満たす為に、記録の高速化、高精細化、フルカラー化などプリンター自体の構造や記録方式に関する改良が行われてきており、記録媒体の構造や特性に関する改良も盛んに検討されている。
【０００４】インクジェット記録等に用いられる記録媒体については、従来から多様多種の形態のものが提案されてきた。例えば、特開昭５２－９０７４号公報には、インク吸収速度を向上させる為に比表面積の大きなシリカ系顔料を主成分とした空隙を有する層をインク受容層として設けた記録媒体が開示され、また、特開昭６３－２２９９７号公報には、インク受容層を形成する顔料層の空隙を調整してなる記録媒体が開示されている。特開昭５５－５１５８３号公報及び特開昭５６－１５７号公報には、インク受容層によってインク吸収性を上げ、高い印字濃度やインク滲みのない印字ドットを得る為に、非晶質シリカ粉末を配合する事が記載されている。
【０００５】記録媒体のインクを受ける部分の構成材料として、近年アルミナ水和物が注目を集めつつある。このようなアルミナ水和物を用いた記録媒体については、例えば、米国特許明細書第４８７９１６６号、同５１０４７３０号、特開平２－２７６６７０号公報、同４－３７５７６号公報および同５－３２０３７号公報には、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を含む層をインク受容層として有する記録媒体が、また、特開平１０－９４７５４号公報には、インク受容層にアルミナ水和物粒子を含有させた記録媒体が開示されている。また、特開平６－７９９６７号公報には、高いインク吸収性と高い光沢度を両立させる方法としてアルミナ水和物を含有した層

をキャストした記録媒体が開示されている。

【0006】また、特開平11-1060号公報には、基材上に、硫酸バリウムを含む多孔質の層と、無配向性アルミナ水和物を含む層とをこの順に設けてインク受容層とし、インク吸収速度を高めてビーディングの発生を防止するとともに優れた印字品位を実現した記録媒体が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のインク吸収性を有する顔料を用いた記録媒体の形成方法については、例えば特開平6-79967公報には、高精細の画像を短時間に記録できるようにインクの吸収性を上げるために、高吸収性を有する平滑性が低く、緻密度の低い繊維状基材上にキャスト法により顔料を含む層を塗工形成する方法が開示されている。しかし、このような方法で得られたインクジェット用記録媒体は、印字した部分の基材がインクの吸収によって膨潤してしまう。この結果、記録媒体の表面の平滑性が低くなり、キャストにより得られた光沢も低減してしまう。また、インクの吸収性を上げる為に、細孔容積の大きな顔料を用い、インクを吸収し保持する為の空隙を多く有する構造を形成したり、インク吸収性の高分子材料を用いたりする事も試みられているが、光の乱反射などによりインク受容層内部で白濁化してしまい所望の画像濃度や光沢度を得る事ができていない場合が多い。このようにして銀塩系写真のような質感、画像濃度、彩度、光沢度を得るには十分といえない場合が多い。また、画像濃度や彩度を出す為にインク吸収の為の層（インク受容層）の塗工厚を大きくしなければならない場合も多く、材料、製造工程ともにコストのかかる手法を取らざる得ないのが現状である。

【0008】本発明の目的は、インクジェット記録方式などの記録液を記録媒体に付着させて記録を行う記録方式を用いた画像形成方式に好適に利用でき、かつ、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリント（印画物）が得られる記録媒体、その製造方法及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成し得る本発明の記録媒体は、基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体において、該記録媒体の該インク受容層を乾燥し形成した後、再度熱湯などにより再膨潤させそれを加熱した鏡面ドラムに圧着し乾燥処理をおこなうことにより、表面の光沢度が20°測定で20%以上を有することを特徴とするものである。また、本発明の記録媒体の他の態様は、基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体において、該記録媒体の該インク受容層を乾燥し形成した後、再度膨潤させ、そのインク受容層の表面を加熱された鏡面ドラムに圧着し乾燥処理してなるインクジェット記録媒体であり、かつ該記録媒体の該インク受容層側の表面の光沢度が20°測定で20%以上であり、更に前記基材の前記インク受容層が設けられていた面と反対側の裏面に、アルミナを含む層を有する事を特徴とするものである。本発明にかかる記録媒体の製造方法は、基材上にアルミナ水和物を含むインク受容層を有する記録媒体の製造方法において、該記録媒体の該インク受容層を乾燥し形成した後、再度再膨潤させ、それを加熱した鏡面ドラムに圧着し乾燥処理をおこなうことにより、表面の光沢度が20°測定で20%以上を有することを特徴とするものである。

【0010】これらの記録媒体を構成する基材としては、硫酸バリウムを含む表面層を有し、かつ透気性の小さく緻密性が高い基材が好適に利用される。

【0011】一方、本発明の画像形成方法は、上記の構成の記録媒体のインク受容層を有する表面に、記録情報に応じて記録用の液体を付与して画像を形成する事を特徴とするものである。この記録用の液体の付与には、インクジェット記録方式が好適に利用できる。

【0012】本発明によれば、記録媒体の画像形成面に20°測定で20%以上という極めて高度な光沢が得られるので、銀塩系写真としての質感及び画質を有する画像を得る事ができる。さらにデジタルカメラ等の入力システムを選択し、出力としてインクジェット記録方式を利用する事で、高精細で高品質であり、しかも銀塩系写真の質感および画質を有し、あるいはそれを超えた画像を有するプリントを銀塩系写真よりも簡便かつ高速なプロセスで提供する事が可能となる。

【0013】

【発明の実施の態様】本発明の記録媒体は、基材と基材上に設けられたインク受容層とを有して構成され、インク受容層が設けられた側が画像の記録面となるものである。インク受容層は、アルミナ水和物を含む多孔質層として形成されたものであり、ここに記録装置から供給された記録液が吸収される。

【0014】インク受容層を形成する為の基材としては、適度なサイジングを施した紙、無サイズ紙などの主に木材パルプと填料からなる繊維状基体を少なくとも有する構造のものを挙げる事ができる。また、本発明において高い光沢度を得る為には、その基体の上に、少なくとも硫酸バリウムを含む無機顔料等をバインダーと共に塗工して表面層を形成する事が好ましい。

【0015】繊維状基体として銀塩系写真のような質感を持たせるためには、好ましくは、秤量が120g/m^{2}以上、さらに好ましくは150～180g/m^2、ステキヒトサイズ度100秒以上、より好ましくは200秒以上のものがよい。このような繊維状基体を用いる事で、例えばA4版、A3版程度の大きさにおいても高級感のある記録媒体を提供する事ができる。

【0016】本発明において繊維状基体に硫酸バリウムを含んだ表面層を設ける場合に、この硫酸バリウムを含

む表面層は、硫酸バリウムとバインダーとを主体として形成する事ができる。硫酸バリウムは、記録媒体表面の白色度及び耐光性を良好とする為に、できるだけ不純物を取り除いたものを使用する事が好ましい。さらに、層表面の平滑性、光沢度、溶媒吸収性を上げる為に効果的な平均粒子径を有するものが望ましい。硫酸バリウムの平均粒子径としては、０．４μm～１．０μmの範囲が好ましく、０．４μm～０．８μmの範囲がより好ましい。平均粒子径をこれらの範囲から選択する事で、より良好な白色度、光沢度及び溶媒吸収性を記録媒体に得る事ができる。必要によっては、スーパーカレンダー等の平滑化処理を施してもかまわない。

【００１７】このような特性は、硫酸バリウムを含む表面層が、白色度が高く屈折率が高い為に非常に高い反射率を有することによって得られるものである。また、硫酸バリウムを含む表面層を形成する事により繊維状基材の表面の平滑性等が改善される。これは、基材の表面における微少なうねりに対して効果的であり、このような処理により微少なうねりを効果的に抑えることができ、より大きな光沢度を得ることができる。ただし、硫酸バリウム以外の材料に於いても上記の条件を満たすものであれば使用することは可能である。

【００１８】また、このような緻密な繊維状基体に硫酸バリウムを含む層を形成した基材を用いる事で印字時においてインクを吸収した部分の基体の膨潤等によるよれを防止し、キャストなどにより得られた光沢性を損なうことなく、画像を形成する事ができる。

【００１９】硫酸バリウムを結着させる為のバインダーとしては、結着能力のある高分子であれば本発明の効果を損なわない範囲内で特に制限無く利用できる。このようなバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、スチレンーブタジエン系ラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン等の合成高分子等を挙げる事ができる。これらのバインダーは、単独で、あるいは必要に応じてその複数を組み合わせて用いる事ができる。硫酸バリウムとバインダーとの配合比は、重量比で好ましくは１０：０．７～１０：１０の範囲から選択する事が出き、その上限は１０：５が、下限は１０：１がより好ましい。

【００２０】これらのバインダーの中では、ゼラチンが特に好適である。これは、硫酸バリウムとゼラチンの屈折率が近い為に、これらの境界での反射を効果的に低減させる事ができ、更にこれにより、記録媒体の２０°光沢を高める事ができる為である。ゼラチンの種類としては、酸処理、アルカリ処理などの何れの処理が施されたものでもよい。硫酸バリウムにゼラチンを組み合わせて用いる場合、いわゆるバライタ層とする場合のこれらの配合比としては、硫酸バリウム１００重量部に対してゼラチンを６重量部～１２重量部とするのが好ましい。この場合、必要に応じて、硫酸クロム、クロム明礬、ホルマリン、トリアジン等のゼラチンの架橋剤を併用する事ができる。架橋剤の配合比は、ゼラチン１００重量部に対して、０．２～４重量部が好ましい。なお、架橋剤としては、取り扱い性の簡便さからは、クロム明礬が好ましい。

【００２１】硫酸バリウムを含む表面層は、硫酸バリウムを水などの適当な溶媒中に必要に応じてバインダーとともに添加して分散させて得た塗工液を、基体の表面層を形成すべき面に塗工し、乾燥させる事により形成する事ができる。

【００２２】硫酸バリウムを含む表面層の塗工量としては、記録媒体にインクの溶媒成分の吸収性を十分に持たせる為、また、必要な平滑性を持たせる為にも１０～４０g／m^2の範囲が好ましい。硫酸バリウムを含む表面層自体の形成における塗工、乾燥方法は、特に限定されるものではないが、仕上げ工程としてスーパーカレンダー等の表面平滑化処理を行う事が好ましい。

【００２３】また、必要に応じて、加熱処理、熱硬化樹脂の併用とアセタール化処理、硬膜剤による化学反応等などの処理を行う事でインク受容層形成時に硫酸バリウムを含む層からのその構成成分の溶出を防ぐことも可能である。硫酸バリウムを含む表面層の上にインク受容層を形成する場合に、硫酸バリウムを含む層よりその構成成分が溶出することによってインク受容層塗工液を白濁化してしまうと、インク受容層の透明性の低下や形成プロセスにおける乾燥特性に影響を与えてしまい、結果として表面性の低下やひび割れ等の欠陥が生じ易くなってしまう場合がある。それらを抑制する為に上記処理を行うことが好ましい。

【００２４】なお、この塗工液には、更に、分散剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を本発明の効果を損なわない範囲内で添加する事もできる。

【００２５】この硫酸バリウムを含む表面層を有する基材を用いた場合は、記録媒体の白色度や平滑性等がこの表面層によって規定される割合が多くなるので、この硫酸バリウムを含む表面層の白色度およびベック平滑度は、最終的に得られる記録媒体のインク受容層を有する側における白色度が８７％以上、ベック平滑度が４００秒以上となるように設定されるのが好ましい。なお、平滑度が高すぎると、記録液中の溶媒成分の吸収性が低下する場合があるので、記録媒体表面におけるベック平滑度は、６００秒以下、より好ましくは５００秒以下とするのがより好ましい。

【００２６】更に、基材の透気度は、高いこと（透気性が低い）が好ましい。透気度が低い（透気性が高い）基材の場合、基体の繊維の緻密性が低く、これを用いて印

字を行った場合、インクの吸収により基材が湿潤することにより波打ちが発生しよれが生じてしまい、銀塩系写真に匹敵するような質感を得る事ができない場合がある。

【００２７】一方、基材上に設けられるインク受容層の形成に用いられるアルミナ水和物としては、例えば、

１）インク吸収速度が速く、必要以上の滲みがない事、

２）印字濃度及び発色性が高いこと、

３）耐候性に優れていること

などの所望とする特性を満たし、更に上述した所定の光沢を有するインク受容層を形成できるものが利用される。

【００２８】このようなアルミナ水和物は、下記一般式により表されるものを好適なものとして挙げる事ができる。

【００２９】

【化１】

$$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$$

式中、ｎは１、２または３の整数のいずれかを表し、ｍは０～１０、好ましくは０～５の値を表す。但し、ｍとｎは同時に０にはならない。mH_2Oは、多くの場合mH_2O結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相をも表すものである為、ｍは整数または整数でない値を取ることもできる。また、この種の材料を加熱するとｍは０の値に達することがありうる。アルミナ水和物は一般的には、米国特許第４２４２２７１号、米国特許第４２０２８７０号に記載されているようなアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解を行う方法、また、特公昭５７－４４６０５号公報等に記載されているアルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法などの公知の方法で製造することができる。

【００３０】なお、Ｒｏｃｅｋら（Collect czech Chem Commun, 56巻、1253～1262、1991年）は、アルミナ水和物の多孔質構造は、析出温度、溶液ｐＨ、熟成時間、表面活性剤に影響されることを報告している。また、アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには、文献（Rocek J., et al., Applied catalysis, 74巻、29～36、1991年）に記載されているように繊毛状とそうでない形状があることが一般に知られている。

【００３１】本発明において用いられるアルミナ水和物の形状としては、平均アスペクト比が１～４の板状が好ましい。従来用いられてきた繊維状のアルミナ水和物の場合、塗工時に基材表面に対して平行に配向する傾向にある（図１）為、形成される細孔がやや小さくなる傾向にある。このため好ましい表面光沢度を得る為にキャスト法処理を行なうとカレンダー処理等に比べれば少ないものの吸収性を小さくする傾向にある。これに対して板状のアルミナ水和物の場合、塗工によりある方向に配向する傾向は小さく（図２）、このため形成される細孔の大きさにあまり影響しない。よってキャスト法処理を行なっても吸収性にほとんど影響しない。平均アスペクト比は、粒子の長軸径を短軸径で除する事により算出している。更に、図１のような構造においてはリウエットキャストで水を付与した場合に結晶の再配列の効果が低く、キャストのために水を多量に付与する必要がある。従って、基材として緻密度の低い繊維状基材が必要になる。一方、図２のように部分的に配向した結晶がランダムに集合している構造では、リウエット時に少量の水においてもランダムな構造の隙間に水がすばやく入り受容層が膨潤し、結晶の再配列が起こりやすい。従って、緻密な基材を用いることが可能であり、受容層表面における散乱光のより少ない光沢媒体が得られる。

【００３２】本発明で用いるアルミナ水和物のＢＥＴ比表面積は７０～３００㎡／gの範囲が好ましい。より好ましくは、１００～１６０㎡／gである。かかるＢＥＴ比表面積が上記範囲の下限より小さい場合には細孔径分布が大きい方に片寄ってインク中の染料を十分に吸着させて固定することができなくなることがあり、また、内部細孔により乱反射がおきて色濃度が悪くなることがある。一方、ＢＥＴ比表面積が上記範囲の上限より大きい場合にはアルミナ水和物を分散性よく塗工できなくなって細孔径分布が調整できなくなることがあり、また、充分な吸収性が得られなくなることがある。

【００３３】更に、このアルミナ水和物としては、上述したような必要とされる透明性、光沢、染料などの記録液中の着色剤の定着性等の特性が得られる上に、インク受容層形成時にクラック等の欠陥の発生が無く、塗工性の良いものが好ましい。このような観点から、上述の公知の方法で製造されたものや、Ｄｉｓｐｅｒａｌ ＨＰ１３（商品名：ＣＯＮＤＥＡ 社製）等の市販品から選択したアルミナ水和物をインク受容層の構成材料として利用する事ができる。

【００３４】本発明の記録媒体におけるインク受容層の形成においては、必要に応じてバインダーを用いる事ができる。アルミナ水和物と組み合わせて用いることのできるバインダーとして好適なものとしては、水溶性高分子を挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ＳＢＲラテックス、ＮＢＲラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などを挙げる事ができる。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【００３５】アルミナ水和物とバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは１：１～１０：１、より好ましくは５：１～２５：１の範囲から任意に選択できる。バインダーの量を上記範囲とすることで、インク受容層の機械的強度をより高める事ができ、インク受容層形成時におけるひび割れや粉落ちの発生を防止し、より好適な細孔容積の維持が可能となる。

【００３６】一方、インク受容層を形成するための塗工液には、アルミナ水和物及びバインダーに加え、必要に応じて分散剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損なわない範囲内で添加することも可能である。

【００３７】本発明のインク受容層を有する記録媒体において、基材上にインク受容層を形成する方法としては、上記のアルミナ水和物を含む分散溶液を塗工装置を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法は特に制限されるものではなく、一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、スプレー装置等による塗工技術を用いることができる。アルミナ水和物を含むインク受容層形成時の塗工液の塗工量としては、染料などの記録液中の着色剤成分の定着性やインク受容層の平滑性をより良好なものとする為に、乾燥固形分換算で３０g／㎡以下が好ましく、２０～３０g／㎡がより好ましい。必要に応じてインク受容層を形成した後に、焼成処理を施す事も可能である。本発明のインク受容層表面側への光沢処理としては、リウエットキャスト法が好適に用いられる。リウエット法は、湿潤状態にあるインク受容層となる層を乾燥させる工程を有する形成方法によりインク受容層を形成した後に、再度熱湯等により処理してインク受容層を湿潤状態に戻し、湿潤状態にあるインク受容層の表面を加熱した鏡面ドラムに圧着して乾燥処理するものである。この結果、インク受容層の表面に強光沢を得る事が出きる。本方法が好ましい理由としては、鏡面ドラムに圧着して湿潤状態のインク受容層を乾燥する場合に、緻密な基材を用いた場合に、裏面からの水分の蒸発が極端に制限される為である。このため湿潤の際に少量の水分で可能なリウェットキャスト方法が好適に用いられる。

【００３８】こうして得られる本発明にかかる記録媒体のインク受容層側の面における光沢度の測定は、記録媒体を実際に人が見るときに近い角度である２０°で行った。従来の記録媒体は６０°測定の光沢度において十分な数値を有しているが銀塩系写真として使用できるような質感や画質という点において更に改善すべき点を有するものであった。これは、実際に人が記録媒体を見るときの角度での十分な光沢度が得られていなかったためである。本発明において得られた記録媒体においては、インク受容層側の表面が２０°測定において２０%以上の光沢性を有し、かつ印字した部分と印字していない部分との光沢度の差がほとんど見られない。また、インク受容層が主としてアルナ水和物より形成されている為、アルミナ水和物の持つ正電荷により染料の定着がよく優れた色再現性を有し、かつ十分なインク吸収性を有している。その結果してこの光沢面に形成される画像に銀塩系写真としての十分な質感及び画質を付与する事が可能となった。しかも、この光沢性により、画像を記録した後にどのような角度から画像を観察しても銀塩系写真としての質感及び画質が付与される。特に、坪量が１２０g／㎡以上、サイズ度が１００秒以上の緻密な繊維状基体に硫酸バリウムを含む層を形成した基材を用いることにより、受容層表面における散乱光のより少ない光沢媒体が得られる。更に、本発明にかかる記録媒体におけるインク受容層は、上記のような高度な光沢を有するにも拘わらず、多孔質であるために、複数の記録媒体をそれらのインク受容層同士を重ねあわせて保持した場合にもブロッキングが生じにくく、また、指で直接画像面に触れた場合でも指紋が付着しにくいという特長を有し、取り扱い性や保存性が更に向上したものとなっている。

【００３９】本発明の記録媒体においては、基材の裏面（インク受容層が設けられた面と反対側の面）に、記録時等におけるカールの発生を防止する為の層（バックコート層）を更に設ける事ができる。このバックコート層は、湿度により基材とインク受容層との間に生じる伸縮差により発生する場合のあるカールを防止するためのもので、吸湿時に基材表面側のインク受容層と同様の変化（収縮）を生じるものが好ましい。このバックコート層は、例えばアルミナを含む層から形成する事ができる。このアルミナとしては、ベーマイト、擬ベーマイト、γ—アルミナ、θ—アルミナ等を挙げる事ができる。ただし、これらに限るわけではない。

【００４０】バックコート層の形成においては、必要に応じてバインダーを用いる事ができる。アルミナと組み合わせて用いることのできるバインダーとして好適なものとしては、水溶性高分子を挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ＳＢＲラテックス、ＮＢＲラテックス、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などを挙げる事ができる。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【００４１】アルミナとバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは１：１～１０：１、より好ましくは５：１～２５：１の範囲から任意に選択できる。バインダーの量を上記範囲とすることで、バックコート層のカール防止性と機械的強度をより向上させることができる。バックコート層にも必要に応じて分散剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損なわない範囲内で添加することも可能である。

【００４２】本発明のバックコート層を有する記録媒体において、基材上にバックコート層を形成する方法としては、上記のアルミナを含む分散溶液を塗工装置を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法は特に制限されるものではなく、一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、スプレー装置等による塗工技術を用いることができる。アルミナを含むバックコート層形成時の塗工液の塗工量としては、乾燥固形分換算で５～２５g／㎡以下が好ましく、その上限は２０g／㎡が、下限は１０g／㎡がより好ましい。必要に応じてバックコート層を形成した後に、焼成処理を施す事も可能である。こうして得られるバックコート層を設ける事で、記録時などにカールの発生が懸念される場合への対処が確実なものとなる。しかも、アルミナ系のバックコート層を設ける事で、裏面への鉛筆、万年筆、ボールペン、フェルトペン等の各種筆記用具での筆記性が良好なものとなる。

【００４３】本発明の記録媒体に画像を形成する場合に使用するインクとしては、従来公知の水系インクが使用可能である。本発明においては、特に、インク中にアニオン性基を有する水溶性染料等のアニオン性化合物が含有されたものを使用することが好ましい。この際に用いる水溶性染料としては、例えば、スルホン基やカルボキシル基等のアニオン性基を有する水溶性の直接染料、酸性染料、反応性染料等が挙げられる。このような水溶性染料は、従来のインク中において、一般には、約０．１～２０重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。また、本発明に用いる水系インクに使用する溶媒としては、水、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好ましく、特に好適なものは、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。

【００４４】インクジェット記録によって画像形成を行う際に用い得るインクジェット記録方式としては、圧電素子を用いた方式、発熱素子を用いた方式等、特に制限無く利用できる。

【００４５】

【実施例】以下、製造例及び実施例により本発明を更に説明する。

【００４６】製造例１

アルミナ水和物AとしてDisperal HP13（商品名：ＣＯＮＤＥＡ社製）を純水に混合して固形分が５重量%の分散液とした。次に、これに塩酸を加えｐＨ４に調整してしばらく撹拌した。その後、この分散液を撹拌をしながら９５℃まで昇温し、その温度で２時間保持を行なった。次に、苛性ソーダによりｐＨを１０に調整し、その後、８時間撹拌保持を行なった。８時間後、分散液の温度を室温に戻し、ｐＨを７～８に調整した。その後、脱塩処理を行い、続いて酢酸を添加して解膠処理してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物ＢをＸ線回折により測定したところ、擬ベーマイト構造を有するものであった。またこの時のＢＥＴ表面積は、１３８㎡／gであった。

【００４７】ポリビニルアルコール ＰＶＡ１１７（商品名：クラレ社製）を純水に溶解して９重量%の溶液を得た。アルミナ水和物Ｂのコロイダルゾルを濃縮して１７重量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物Ｂのコロイダルゾルとポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が重量比で１０：１になるように混合撹拌して、分散液を得た。

【００４８】この分散液をバライタ層を有する基材（ベック平滑度４２０秒、白色度８９%）のバライタ層上にダイコートにより乾燥厚３０g／㎡で塗工した。この時の基材は、秤量１５０g／㎡、ステキヒトサイズ度２００秒の繊維状基体上に、硫酸バリウム１００重量部に対しゼラチン１０重量部からなるバライタ組成物を乾燥重量３０g／㎡となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。このようにしてバライタ層を有する基材上にインク受容層を持つ記録媒体１を作成した。

【００４９】実施例１

製造例１で得た記録媒体１のインク受容層表面にリウエットキャストコーターを用いて、熱湯（８０℃）を用いたリウエットキャスト処理を行い記録媒体２を得た。

【００５０】製造例２

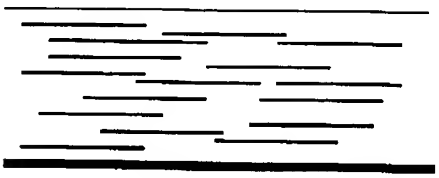
塩化アルミニウムの４重量%溶液中にアルミン酸ソーダを加えｐＨを４に調整した。その後、撹拌をしながら９０℃まで昇温し、しばらく撹拌を行なった。その後、再びアルミン酸ソーダを加えてｐＨを１０に調整し、その温度を保持しながら４０時間熟成反応を行なった。その後、室温に戻し、ｐＨを７～８に調整した。この分散液に対して脱塩処理を行い、その後酢酸により解膠処理を行なってコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和物ＣをＸ線回折により測定したところ、擬ベーマイト構造を有するものであった。この時のＢＥＴ比表面積は、１５８㎡／gであった。このアルミナ水和物Ｃを用いて製造例１と同様にして記録媒体３を得た。

【００５１】実施例２
製造例２で得られた記録媒体３に実施例１と同様のリウエットキャスト処理を行い記録媒体４を得た。
【００５２】以上の製造例及び実施例で得られた記録媒体についてデジタル変角光沢計（スガ試験機社製）を用いてＪＩＳ-Ｐ８１４２に基づいてインク受容層側の２０°光沢度を測定した。その結果を表１に示す。また、この記録媒体のインク受容層のある光沢面に写真等の画像をインクジェットプリンター（商品名：ＢＪＦ－８５キヤノン社製）を用いて、写真情報に応じた画像を印字したところ、銀塩系写真の質感及び画質を有する画像を形成することができた。
【００５３】
【表１】
表１

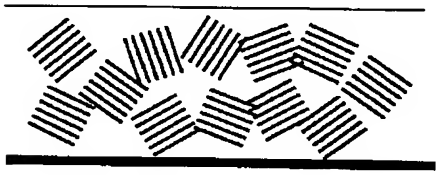
	記録媒体	２０°光沢度
製造例１	１	８%
実施例１	２	２６%
製造例２	３	１０%
実施例２	４	２８%

実施例３
ポリビニルアルコールＰＶＡ１１７（商品名：クラレ社製）とγ－アルミナ（平均粒子径１．５μｍ）との固形分の重量比が１００：１５の割合になるように調合した固形分濃度１２重量%の水分散液を作成し、これを実施例１で得られた記録媒体２の裏面（インク受容層と反対の面）にダイコーターを用いて乾燥塗工量１８g／m²で塗工し、乾燥させてバックコート層を有する記録媒体５を得た。
【００５４】この記録媒体５を温度３５℃、湿度９０%の環境下に放置してもカールの発生がほとんど生じる事がなく安定していた。また、γ－アルミナを含むバックコート層表面には印字を行う事が可能であった。
【００５５】実施例４
実施例３で作成した記録媒体５を１００ｍｍ×１４８ｍｍのはがきサイズに裁断してはがき用紙を得た。このはがき用紙のインク受容層のある光沢面に写真等の画像をインクジェットプリンター（商品名：ＢＪＦ-８５００キヤノン社製）を用いて、写真情報に応じた画像を印字し、さらに裏面のバックコート層の面に宛名を印字した。その結果、光沢面には銀塩系写真の質感及び画質を有する画像が形成され、また、裏面には滲みが無くきれいな宛名がきを印字する事ができ、はがきとして使用が可能となった。
【００５６】
【発明の効果】本発明の記録媒体の画像形成面は、２０°光沢が２０%以上と高度な光沢性を有し、インクジェット記録方式等を用いて画像を形成する事で、銀塩系写真としての質感や画質を有するプリントを得る事が出きる。さらに、本発明の記録媒体の有するインク受容層は高度な光沢を有するにもかかわらず多孔質であり、その表面でのブロッキングや指紋などの汚れの付着が生じにくく、これを用いる事で保存安定性に優れたプリントを提供する事ができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】塗工層中における繊維状のアルミナ水和物の配向状態を模式的に示す図である。
【図２】塗工層中における板状のアルミナ水和物の配向状態を模式的に示す図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き，

(72)発明者　朝岡　正信
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　細井　信幸
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　新庄　健司
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　小俣　亜子
東京都大田区下丸子３丁目30番２号　キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC06
2H086 BA12 BA15 BA21 BA24 BA32
BA33 BA41 BA42 BA48